

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	FI	データベース (参考)
C 07 F 7/18		C 07 F 7/18	M 4 H 0 4 9 X

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全7頁)

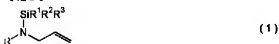
(21) 出願番号	特願2000-390171 (P2000-390171)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成12年12月22日 (2000.12.22)	(72) 発明者	清森 歩 新潟県中野城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
		(72) 発明者	久保田 遼 新潟県中野城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 N-置換-3-シリルプロピルアミン類及びその誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 式(1)で示されるN-置換-N-シリルアリルアミンを、式(2)で表されるアルコキシジメチルシランを用いてヒドロシリル化反応させた後、得られた生成物の窒素-ケイ素結合を加アルコール分解することを特徴とする式(3)で表されるN-置換-3-(アルコキシジメチルシリル)プロピルアミンの製造方法。

【化1】



Rは一級又は二級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、R¹、R²、R³はアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を表す。R⁴はアルキル基、又はシクロアルキル基を表す。Meはメチル基である。

【効果】 本発明によれば、N-置換-3-(アルコキシジメチルシリル)プロピルアミン及び1, 3-ビス[3-(N-置換アミノ)プロピル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを高純度・高収率で簡便に製造できる。

(51) Int.Cl. ⁷	識別番号	F I	テコード [*] (参考)
C 0 7 F 7/18		C 0 7 F 7/18	M 4 H 0 4 9
			X

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-390171 (P2000-390171)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成12年12月22日 (2000.12.22)	(72) 発明者	清森 歩 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
		(72) 発明者	久保田 遼 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
		(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 N-置換-3-シリルプロピルアミン類及びその誘導体の製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 式(1)で示されるN-置換-N-シリルアルリアルアミンを、式(2)で表されるアルコキシジメチルシランを用いてヒドロシリル化反応させた後、得られた生成物の窒素-ケイ素結合を加アルコール分解することと特徴とする式(3)で表されるN-置換-3-(アルコキシジメチルシリル)プロピルアミンの製造方法。

【化1】



Rは一級又は二級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、R¹、R²、R³はアルキル基、シクロアルキル基、又はフェニル基を表す。R⁴はアルキル基、又はシクロアルキル基を表す。Meはメチル基である。

【効果】 本発明によれば、N-置換-3-(アルコキシジメチルシリル)プロピルアミン及び1, 3-ビス[3-(N-置換アミノ)プロピル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを高純度・高収率で簡便に製造できる。

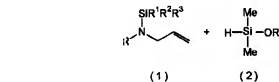
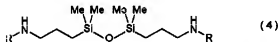
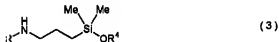
N-置換-3-シリプロピルアミン類及びその誘導体
を高精度・高収率で簡便に製造できる方法を提供するこ
を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本
発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結
果、下記一般式(1)で示されるN-置換-N-シリ
ルアミンを、一般式(2)で表されるアルコキシジ
メチルシランを用いてヒドロシリル化反応させた後、得
られた生成物の望素-ケイ素結合を加アルコール分解す
ることにより、一般式(3)で表されるN-置換-3-
(アルコキシジメチルシリル)プロピルアミンや、更に
それを加水分解・縮合させることにより、一般式(4)
で表される1, 3-ビス[3-(N-置換アミノ)プロ
ピル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを
高精度かつ高収率で簡便に製造できることを見だし、
本発明をなすに至った。

【0007】

【化5】



【0008】一般式(1)において、Rは、炭素数1～
10の一級又は二級アルキル基、炭素数3～7のシクロ
アルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数
7～10のアラルキル基を表し、R¹、R²、R³は同一
でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～6のアルキル
基、炭素数3～7のシクロアルキル基、又はフェニル基
を表す。Meはメチル基である。

【0009】一般式(2)～(4)において、Rは、一
般式(1)のRと同じ置換基を表し、R⁴は炭素数1～
6のアルキル基、又は炭素数3～7のシクロアルキル基
を表す。

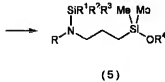
【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0011】本発明の上記一般式(3)で表されるN-
置換-3-(アルコキシジメチルシリル)プロピルアミン
の製造方法において、第一段階では一般式(1)で表
されるN-置換-N-シリルアミンを一般式

(2)のアルコキシジメチルシランを用いて高い位置選
択性でヒドロシリル化し、下記一般式(5)で表される
化合物を合成する。

【0012】

【化6】



【0013】一般式(1)において、Rは、炭素数1～
10の一級又は二級アルキル基、炭素数3～7のシクロ
アルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は炭素数
7～10のアラルキル基を表し、R¹、R²、R³は同一
でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～6のアルキル
基、炭素数3～7のシクロアルキル基、又はフェニル基
を表す。Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プ
ロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプ
チル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソブチ
ル基、2-メチルブチル基、イソペンチル基、イソヘキ
シル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、2-ペンチ

ル基、3-ペンチル基、シクロプロピル基、シクロプロ
チル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロ
ヘブチル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、メシ
ル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ベンジル基、
α-フェネチル基、β-フェネチル基等が挙げられる。

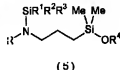
【0014】一般式(1)の化合物は、対応するN-置
換アルアミンをR¹R²R³Si-で表されるケイ素置
換基を有する適当なシリル化剤を用いてシリル化するこ
とにより段階で得られる。シリル化反応は、対応する
クロシラン類、シラザン類、ビスシリルアセタミド類
等のシリル化剤を用いて行われる。例えばクロシラン

類をシリル化剤として用いる場合には、塩基の存在下に対応するクロロシラン類とN-置換アルリアミンを反応させる。塩基はトリエチルアミンに代表される三級アミンが典型的であるが、反応基質であるN-置換アルリアミンを過剰量用いて塩基として作用させることもできる。また、あらかじめN-置換アルリアミンにブチリチウム等の有機リチウム試薬やメチルマグネシウムクロライド等のグリニャール試薬を作用させた後、これに対応するクロロシランを反応させる方法も有効である。

【0015】R¹R²R³Si-で表されるケイ素置換基の具体例として、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、テチルジメチルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、シクロヘキシルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリエチルプロピルシリル基等が挙げられる。

【0016】一般式(2)において、R⁴は炭素数1~6のアルキル基、又は炭素数3~6のシクロアルキル基を表す。このようなアルコキシジメチルシリランの例として、メトキシジメチルシリラン、エトキシジメチルシリラン、プロポキシジメチルシリラン、イソプロポキシジメチルシリラン、ブトキシジメチルシリラン、イソブトキシジメチルシリラン、sec-ブトキシジメチルシリラン、tert-ブトキシジメチルシリラン、ペンチロキシジメチルシリラン、2-ペンチロキシジメチルシリラン、3-ペンチロキシジメチルシリラン、ネオペンチロキシジメチルシリラン、ヘキシロキシジメチルシリラン、シクロブトキシジメチルシリラン、シクロペンチロキシジメチルシリラン、シクロヘキシロキシジメチルシリラン等が挙げられる。一般式(2)で表されるアルコキシジメチルシリランは、例えばクロロジメチルシリランを対応するアルコールを用いてエステル化することにより得られる。

【0017】上記ヒドロシリル化反応は通常VII I 属遷移金属触媒を触媒量用いて行われるが、なかでも白金化合物を適当な溶媒に溶解させた、たとえば白金(0)



【0023】ここで、加アルコール分解反応に用いるアルコールは任意であり、メタノールを用いると最も反応が速い。しかし、特に一般式(5)のR⁴が一般アルキル基である場合等、エステル交換反応による収率低下が



(式中、R⁴は上記と同じ。)

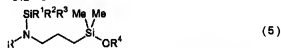
テトラメチルジビニルジシロキサン錯体のトルエン又はキシレン溶液や、塩化白金酸のアルコール溶液等を反応液に添加する方法が簡便で高効率である。白金化合物の添加量は一般式(1)の化合物に対して通常0.0001~1mol%の範囲であるが、触媒コストと反応速度を考慮して0.001~0.1mol%が好ましい。

【0018】本ヒドロシリル化反応は通常無溶媒で行われるが、ヘキサン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒等を用いることもできる。反応温度は0~200℃の範囲であるが、副反応を抑えつつ、効率的に反応を行うため40~100℃が好ましい。一般式(1)の化合物と一般式(2)の化合物の混合比は任意の比率で反応を行うことができるが、好ましくは1:0.9~1:1.1の範囲である。反応基質は任意の順で加えることができるが、一般式(2)の化合物は白金触媒の存在下不均化反応を起こし、次第に副生成物が生成するため、反応器に一般式(1)の化合物と白金触媒を仕込み、所定の温度で一般式(2)の化合物をフィードする方法がもっとも好ましい。

【0019】得られた反応液から一般式(5)で表されるヒドロシリル化生成物を単離することも可能であるが、反応液を第二段階の反応にそのまま用いることもでき、より簡便である。

【0020】

【化7】

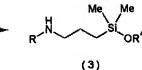


(式中、R、R¹、R²、R³、R⁴は、上記と同じ。)

【0021】本発明の一般式(3)のN-置換-3-(アルコキシジメチルシリル)プロピルアミンの製造方法において、第二段階では一般式(5)の化合物の置換-ケイ素結合を加アルコール分解により切断して、一般式(3)で表される目的化合物を得る。

【0022】

【化8】



懸念される場合には、一般式(6)で表されるアルコールを用いることが望ましい。

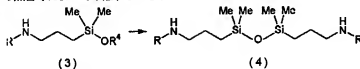
【0024】

【化9】



【0025】加アルコール分解に用いるアルコールの添

加量は、一般式(5)の化合物1molに対して1mol以上であれば任意であるが、通常1~2molを添加する。加アルコール分解の典型的な反応温度は0~200℃、より好ましくは0~100℃である。反応は無触媒でも進行するが、ドデシルベンゼンスルホン酸等の水を含まない酸類、塩化アンモニウムや硫酸アンモニウム等の塩類を触媒として添加することによって加速される。触媒の添加量は通常、一般式(5)の化合物の0.1~50mol%であるが、単離の妨げとなることがあるため0.1~5mol%が好ましい。生成した目的化合物(3)は反応液から蒸留等によって単離することが



【0028】一般式(3)の化合物は単離したものを用いることもできるし、加アルコール分解後の反応液から副生成物である一般式(7)で表されるアルコキシランを粗蒸留やストリップにより除去した粗精製物を用い



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、上記と同じ。)

【0030】この一般式(7)で表されるアルコキシランが混合した状態で一般式(3)の化合物を加水分解すると非対称ジシロキサンが生成し、目的一般式(4)のジシロキサンの収率が低下する。

【0031】水の添加量は、一般式(3)の化合物に対して0.5当量以上であれば任意であるが、0.5~5当量が好ましい。加水分解・縮合反応の反応温度は通常0~200℃である。反応には塩酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム等の塩基を触媒として用いることもできる。これら触媒の添加量は、一般式(3)の化合物に対して1~10mol%が好ましい。また、ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン等の反応溶媒を用いることも可能であるが、無溶媒での反応が好ましい。反応終了後、蒸留等によって目的の1, 3-ビス[3-(N-置換アミノ)プロピル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを単離することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例の記載に何ら制約されるものではない。

【実施例1】

N-ブチル-3-(エトキシメチルシリル)プロピルアミンの合成(N-ブチル-N-トリメチルシリルアルリアミンより)

【0034】滴下ロータ、還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた200mL四つ口フラスコを窒素置換した。N

できる。

【0026】さらに、本発明の製造方法で得られた一般式(3)のN-置換-3-(アルコキシメチルシリル)プロピルアミンに水を添加して加水分解及び縮合させることにより、一般式(4)で表される1, 3-ビス[3-(N-置換アミノ)プロピル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを高純度で得ることができ

る。

【0027】

【化10】

ることもできる。

【0029】

【化11】

(7)

ブチル-N-トリメチルシリルアルリアミン9.3g(50mmol)と白金(0)テトラメチルジビニルジシロキサン錯体のトルエン溶液(白金含量3wt%、以下、Pt-TMDVSと略す)32mg(白金5μmol)を反応器に仕込み、内容物を攪拌しながら内温を62℃に調整した。滴下ロータよりエトキシメチルシラン5.2g(50mmol)を1.5時間で滴下して反応させた。内温は最高65℃まで上昇し、原料の転化率は約53%であった。滴下終了後、60℃で2時間攪拌すると転化率は約62%に達した。Pt-TMDVS48mgを添加してさらに5時間60~70℃で攪拌を続けると原料の転化率は95%以上に達した。反応液のガスクロマトグラフィー(GC)及びガスクロマトグラフィー質量(GC-MS)分析により、N-ブチル-N-トリメチルシリル-3-(エトキシメチルシリル)プロピルアミン(α付加体)が主生成物であり、異性体であるN-ブチル-N-トリメチルシリル-2-(エトキシメチルシリル)プロピルアミン(β付加体)との比はα:β=1:0.005であった。

【0035】室温に冷却した上記反応液に、エタノール2.3g(0.05mol)を10分間で滴下し、3時間攪拌するとN-ブチル-N-トリメチルシリル-3-(エトキシメチルシリル)プロピルアミンはN-ブチル-3-(エトキシメチルシリル)プロピルアミンに完全に変換された。反応液を減圧蒸留して64~65℃/0.1kPaの無色透明留分8.5gを得た。収率は78%であった。

【0036】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): δ (ppm)

3. 61 (2H, q, J=6. 9 Hz), 2. 54 (2H×2, t×2, J=7. 2 Hz), 1. 53~1. 23 (6H, m), 1. 13 (3H, t, J=6. 9 Hz), 1. 05 (2H, br), 0. 86 (3H, t, J=7. 2 Hz), 0. 56~0. 51 (2H, m), 0. 05 (6H, s)

ESI-MS: m/z 217 (M⁺), 202, 174, 128, 86

【0037】【実施例2】

N-メチル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミンの合成 (N-メチル-N-トリメチルシリルアリルアミンより)

【0038】滴下ロート、還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた200mL四つ口フラスコを窒素置換した。N-メチル-N-トリメチルシリルアリルアミン14. 3g (100mmol) とPt-TMDVS65mg (白金10μmol) を反応器に仕込み、内容物を攪拌しながら内温を56℃に調整した。滴下ロートよりエトキシメチルシラン10. 4g (100mmol) を1. 5時間で滴下して反応させた。内温は最高62℃まで上昇し、原料の転化率は約45%であった。滴下終了後、50~54℃で1時間攪拌すると転化率は約46%であった。Pt-TMDVS65mgを添加してさらに4時間54~60℃で攪拌を続けた。反応液をGC分析するとN-メチル-N-トリメチルシリルアリルアミンは完全に消費されていた。GC-MS分析によりN-メチル-N-トリメチルシリル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミン (γ付加体) が主生成物であることがわかった。異性体であるN-メチル-N-トリメチルシリル-2- (エトキシメチルシリル) プロピルアミン (β付加体) との比は $\alpha : \beta = 1 : 0. 017$ であった。

【0039】室温に冷却した上記反応液に、エタノール4. 8g (105mmol) を15分間で滴下し、2時間攪拌するとN-メチル-N-トリメチルシリル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミンはN-メチル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミンに完全に変換された。反応液を減圧蒸留して76~78℃/1. 7kPaの無色透明留分13. 9gを得た。収率は79%であった。

【0040】¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) 3. 50 (2H, q, J=6. 9 Hz), 2. 44~2. 39 (2H, m), 2. 27 (3H, s), 1. 43~1. 32 (2H, m), 1. 02 (3H, t, J=6. 9 Hz), 0. 98 (1H, br), 0. 47~0. 41 (2H, m), -0. 06 (6H, s)
ESI-MS: m/z 175 (M⁺), 160, 103, 44

【0041】【実施例3】

N-ブチル-3- (エトキシメチルシリル) プロピル

アミンの合成 (N-ブチル-N-トリエチルシリルアリルアミンより)

【0042】滴下ロート、還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた200mL四つ口フラスコを窒素置換した。N-ブチル-N-トリエチルシリルアリルアミン22. 8g (100mmol) とPt-TMDVS65mg (白金10μmol) を反応器に仕込み、内容物を攪拌しながら内温を56℃に調整した。滴下ロートよりエトキシメチルシラン10. 4g (100mmol) を1. 5時間で滴下して反応させた。内温は最高76℃まで上昇し、原料の転化率は約88%であった。滴下終了後、68℃で2時間攪拌すると転化率は98%以上に達した。反応液のGC及びGC-MS分析によりN-ブチル-N-トリエチルシリル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミン (γ付加体) が生成したことがわかった。異性体であるN-ブチル-N-トリエチルシリル-2- (エトキシメチルシリル) プロピルアミン (β付加体) は検出されなかった。

【0043】室温に冷却した上記反応液に、エタノール5. 1g (110mmol) を30分間で滴下し、105℃に5時間攪拌するとN-ブチル-N-トリエチルシリル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミンの転化率は約78%であった。ドデシルベンゼンスルホン酸0. 33g (1mmol) を添加し113℃でさらに1時間加熱攪拌したところ、N-ブチル-N-トリエチルシリル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミンはN-ブチル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミンに完全に変換された。反応液を減圧蒸留して無色透明留分17. 6gを得た。収率は81%であった。

【0044】【比較例1】

N-ブチル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミンの合成 (N-ブチルアリルアミンから)

【0045】滴下ロート、還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた200mL四つ口フラスコを窒素置換した。N-ブチルアリルアミン11. 9g (105mmol) とPt-TMDVS65mg (白金10μmol) を反応器に仕込み、内容物を攪拌しながら内温を86℃に調整した。滴下ロートよりエトキシメチルシラン10. 4g (100mmol) を2. 5時間で滴下して反応させた。内温は最高91℃まで上昇し、原料の転化率は約14%であった。滴下終了後、85~88℃で8時間攪拌すると転化率は約29%であった。Pt-TMDVS65mgを添加してさらに20時間80~91℃で攪拌を続けたところ、転化率は約62%に達した。Pt-TMDVS65mgを追加工し、80~92℃で20時間攪拌したが、原料の転化率は約81%であった。反応液のGC及びGC-MS分析により目的のN-ブチル-3- (エトキシメチルシリル) プロピルアミン (γ付加体) が主成分として生成していたが、異性体であるN-

ブチル-2- (エトキシジメチルシリル) プロピルアミン (β 付加体) との比は $\alpha : \beta = 1 : 0.534$ であった。

【0046】 [実施例4]

1, 3-ビス [3- (N-ブチルアミノ) プロピル] -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン の合成

【0047】 還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた100mL四つ口フラスコを窒素置換した。実施例3で得られたN-ブチル-3- (エトキシジメチルシリル) プロピルアミン10.9g (50mmol) とドデシルベンゼンスルホン酸0.16g (0.5mmol)、水1.8g (100mmol) をフラスコに仕込み、70℃で2時間、81~94℃で12時間加熱攪拌した。ドデシルベンゼンスルホン酸0.16g (0.5mmol) を追加してさらに4時間94~98℃で攪拌した後、反応液を減圧下に蒸留することにより、沸点137~138℃/0.07kPaの無色透明留分8.2gを得た。¹H-NMR及び質量スペクトルの結果より、この液体は1, 3-ビス [3- (N-ブチルアミノ) プロピル] -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンであることが確認された。収率は90%であった。

【0048】 ¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) 2.54 (4H, t, J=7.3Hz), 2.53 (4H, t, J=7.3Hz), 1.50~1.23 (12H, m), 1.05 (2H, brs), 0.87 (6H, t, J=7.3Hz), 0.48~0.42 (4H, m), -0.01 (12H, s)
EI-MS: m/z 360 (M⁺), 317, 275, 246, 232, 172, 133, 128, 86

【0049】 [実施例5]

1, 3-ビス [3- (N-メチルアミノ) プロピル] -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンの合成

【0050】 還流冷却器、温度計、攪拌機を備えた100mL四つ口フラスコを窒素置換した。実施例2で得られたN-メチル-3- (エトキシジメチルシリル) プロピルアミン10.5g (60mmol) と水酸化ナトリウム24mg (0.6mmol)、水2.2g (120mmol) をフラスコに仕込み、88~93℃で14時間加熱攪拌した。反応液を減圧下に蒸留することにより、沸点96~97℃/0.2kPaの無色透明留分7.3gを得た。¹H-NMR及び質量スペクトルの結果より、この液体は1, 3-ビス [3- (N-メチルアミノ) プロピル] -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンであることが確認され、収率は88%であった。

【0051】 ¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) 2.43~2.38 (4H, m), 2.28 (6H, s), 1.40~1.30 (4H, m), 0.93 (2H, brs), 0.39~0.33 (4H, m), -0.10 (12H, s)
EI-MS: m/z 276 (M⁺), 261, 246, 233, 204, 133, 130, 44

【0052】

【発明の効果】 本発明によれば、N-置換-3- (アルコキシジメチルシリル) プロピルアミン及び1, 3-ビス [3- (N-置換アミノ) プロピル] -1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを高純度・高収率で簡便に製造できる。

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 幹夫
新潟県中頸郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社直江津工場内

Fターム(参考) 4H049 V001 V010 V020 V035 V078
V023 V041 V021 V039 V016
V022 V002 V031